

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-037693

(43)Date of publication of application : 07.02.1992

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

(21)Application number : 02-139811

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1990

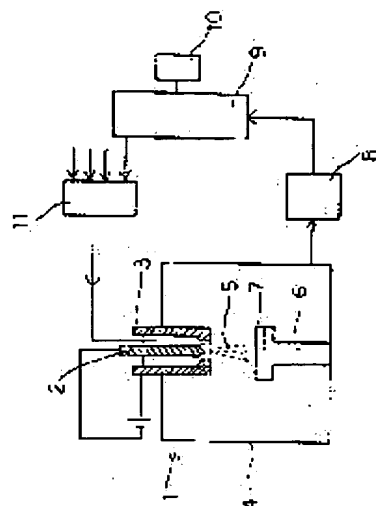
(72)Inventor : HOSOYA IKUO
ISOZAKI TOSHIO

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the damage of electrodes and to reduce cost by using a gaseous mixture of CO with H₂ or H₂ with inert gas as gaseous starting material.

CONSTITUTION: Gaseous starting material prepd. by mixing CO with H₂ or H₂ with inert gas in 0.01-5 ratio of CO to H₂ is fed into the gap between cathode 2 and anode 3 through a flow rate controller 11, converted into hot plasma by DC arc discharge and spouted as a plasma jet 5. This jet 5 is collided against a substrate 7 on a substrate holder 6 and rapidly cooled to grow diamond on the substrate 7.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-37693

⑤ Int.Cl.⁹

C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月7日

C
R

7158-4C
7158-4C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ダイアモンドの合成方法

⑯ 特 願 平2-139811

⑰ 出 願 平2(1990)5月31日

⑱ 発 明 者 細 谷 郁 雄

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

⑲ 発 明 者 磯 崎 敏 夫

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 喜平

明 細 書

1. 発明の名称

ダイアモンドの合成方法

2. 特許請求の範囲

(1) アーク放電によって原料ガスを熱プラズマ化し、プラズマジェットとして噴出させ、急冷してダイアモンドを成長させるとともに、反応後に排出されるガスを回収し、循環させて再び原料ガスとして利用するダイアモンドの合成方法において、原料ガスとして一酸化炭素と、水素あるいは水素と不活性ガスとの混合ガスを用いたことを特徴とするダイアモンドの合成方法。

(2) 請求項1記載のダイアモンドの合成方法において、一酸化炭素/水素=0.01～5であることを特徴とするダイアモンドの合成方法。

(3) 請求項1または2記載のダイアモンドの合成方法において、カソードの周辺にアルゴンガスを流すことを特徴とするダイアモンドの合成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はダイアモンドの合成方法に関し、特に、反応後に排出されるガスを再び原料ガスとして利用するダイアモンドの合成方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、ダイアモンドの合成技術は著しい発展を遂げ、種々の合成方法が開発されている。

このうち、ダイアモンドを高速で合成する方法としては、DCアーク放電により発生させた熱プラズマをプラズマジェットとして基板に衝突させ、熱プラズマを急冷させて基板上にダイアモンドを成長させる方法がある。

しかし、この方法は高速でダイアモンドを合成できる反面、原料ガス(プラズマガスおよび反応ガス)を多量に消費するという欠点がある。このうち、反応に寄与しないガスであるアルゴンガスは、水素などに比べ高価であり、ダイアモンド合成時におけるコストの半分近くを占めてしまうという問題がある。

また、反応後に排出されるガスはほとんど未反応であり、反応に寄与しないアルゴンガスはもちろんのこと、反応ガスであるメタンガスや水素ガス等も未反応のまま、すなわち反応に使用できる状態で排出されてしまうため、収率が極めて悪いという問題がある。

上記問題を解決する技術として、反応後に排出されるガスを回収し、循環させて再び原料ガスとして用いることにより、原料ガスにかかる費用の低減を図る技術が提案されている（特開平1-164785号、特開平2-124799号）。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、反応後に排出されるガスを回収し、循環させて再び原料ガスとして再利用する従来の技術においては、反応ガス（炭素源ガス）として炭化水素（アルコールなども含む）を用いているため、メタン等の炭化水素とカソード（陰極）が反応し、カソードが溶融してしまい、長時間運転することができないという問題がある。

また、プラズマが安定しないため、得られる

ダイヤモンドの品質が安定しないという問題がある。

上記カソードの溶融およびプラズマの不安定化という問題を解消する技術として、第5図に示すように、メタン等の炭化水素を放電電極間には流さず、電極と反応しないアルゴンと、電極とほとんど反応しない水素とで放電を起させ、放電電極の下流から原料となるメタン等の炭化水素を混入させて電極の保護およびプラズマの安定化を図る技術が知られている（特開平1-179789号）。

しかし、かかる技術を上述した原料ガスの再利用を図る技術に適用しようとすると、反応後に排出されるガスの中からメタン等の炭化水素を分離しなければならず、コストがかかりすぎて、排出ガスを再利用する意味がなくなってしまうという問題がある。

本発明は上述した問題点にかんがみてなされたもので、長時間運転しても電極の損傷を起すことがなく、しかも反応後の排出ガスの再利用を容易に図れるようにすることによって、ダイヤモンド

合成に要すコストの大幅な低減化を可能ならしめたダイヤモンドの合成方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者等は、ダイヤモンド合成における原料ガスと排気ガスの関係について鋭意研究を行なった結果本発明を完成した。

すなわち、本発明のダイヤモンドの合成方法は、アーク放電によって原料ガスを熱プラズマ化し、プラズマジェットとして噴出させ、急冷してダイヤモンドを成長させるとともに、反応後に排出されるガスを回収し、循環させて再び原料ガスとして利用するダイヤモンドの合成方法において、原料ガスとして一酸化炭素と、水素あるいは水素と不活性ガスとの混合ガスを用いた構成としてあり、好ましくは、前記一酸化炭素と水素の混合割合が、一酸化炭素（CO）／水素（H₂）＝0.01～5となるようにし、さらに、カソードの周辺にアルゴンガスを流すようにしてある。

以下、本発明を、図面を参照しながら具体的に説明する。

第1図は本発明のダイヤモンドの合成方法を実施するための装置の一例を示す模式図である。

図面において、1は直流（DC）プラズマ装置本体であり、カソード（陰極）2、アノード（陽極）3および真空反応容器4等で構成されている。カソード2は熱電子放射性能の良い材料（例えば、W-Th等）で形成されている。アノード3は冷却性能の良い材料（例えば、Cu等）で形成されている。カソード2およびアノード3の形状等は特に制限されないが、例えば直径5mmφの棒状のカソードが用いられる。また、電極には冷却水（図示せず）を流すようにしてもよい。

なお、第2図に示すようにカソードの周辺に純粋なArガスを若干混し、シース（さや）を形成すると長時間運転してもカソードが劣化しないので好ましい。

電極間に印加される直流の電圧（アーク電圧）および電流（アーク電流）値は、理論的には制限

されないが、現実的な範囲としては、電圧30～200V、電流30～2000Aの範囲、特に電圧70～120V、電流50～500Aの範囲とするのが好ましい。

本発明においては、原料ガスとして一酸化炭素(CO)と、水素(H_2)あるいは水素(H_2)とアルゴン(Ar)などの不活性ガスとの混合ガスが用いられる。

水素ガスが存在すれば、ダイヤモンド合成が可能であるが、水素ガスのみの場合は、電極の消耗が激しい。したがって、水素およびアルゴンガスの双方を用いることが好ましい。

一酸化炭素は、炭素源ガスとして必須のものである。一酸化炭素の混合割合は特に制限されないが、結晶性の良いダイヤモンドを得るためには、 $CO/H_2 = 0.01 \sim 5$ 、好ましくは0.5～2の範囲とする。また、 CO/H_2 が0.01より小さいと基板上に生成したダイヤモンドがエッチングにより除去されてしまうのでダイヤモンドを合成することができなかつたり、生成速度が低く好ましくない。さらに、 $CO/H_2 > 5$ だと基板にグラファイトが析出

してしまう。

好ましい原料ガスの組成の一例を示せば、 $Ar:H_2:CO = 20:2:2.0 \sim 0.2$ である。

上記原料ガスは電極の間(カソード2とアノード3の間)に供給され、電極(プラズマトーチ)内でDCアーク放電によって熱プラズマ化され、プラズマジェット5として噴出される。プラズマジェット5は、基板ホルダー6に載置された基板7に衝突し、急冷されて基板上にダイヤモンドを成長させる。この場合、原料ガスの組成、基板の表面状態等の条件を適宜選択することにより、膜状あるいは粒状のダイヤモンドを合成することができる。例えば、ダイヤモンド粒子などの核形成粒子表面上にダイヤモンドを気相成長させることにより、粒状のダイヤモンドを合成できる。

反応後、真空反応容器4内に排出されたガスは、ポンプ8によってバッファタンク9に回収される。真空反応容器4内の圧力は0.1～0.5 atmとなるようにポンプ8によって排気される。ポンプ8の排気能力が1500ℓ/minであり、所望する真

空到達圧力が 10^{-2} Torrであれば、約三本分のトーチに使用することができる。ポンプ8は排気側にオイルが混入するのを防ぐためドライポンプ等のオイルフリータイプのポンプを使用するのが好ましい。

バッファタンク9の材質、容量、充填圧等は、特に制限されないが、一例を示せば、SUS304製の容量500ℓのタンクで充填圧1～2kg/cm²・Gである。バッファタンク9には、タンク中のガス組成測定用のセンサ10が取付けられており、バッファタンク内の圧力、組成を常時監視できるようになっている。

バッファタンク9内に回収された排出ガスは、流量コントローラ11へ供給される。流量コントローラ11は、第3図に示すように、バルブ12を有し、その一端にはAr供給管13、 H_2 供給管14、CO供給管15が配管され、バルブ12の他の一端にはバッファタンクからの排出ガス供給管16が配管されている。

また、各供給管13～16にはマスフローメー

タ17～20がそれぞれ取付けられている。マスフローメータ20は原料ガスのガス組成で校正した混合ガス(Ar, H_2 , CO)用のものが使用される。Ar供給管13、 H_2 供給管14、CO供給管15の他端はそれぞれガスボンベ(図示せず)に接続されている。バルブ12の残りの一端は、プラズマトーチに接続された原料ガス供給管21に接続されている。

次に、上記装置の運転、すなわち、本発明のダイヤモンドの合成手順について説明する。

まず、反応開始時は、Ar, H_2 , COの各ボンベから供給される原料ガスを用いてダイヤモンド合成を行ない、排出ガスをバッファタンク内に充填する。

バッファタンク内の圧力が2kg/cm²・G程度に達したところで、バルブをAr, H_2 , COガス側からバッファタンク側へ切換え、排出ガスを循環させてダイヤモンド合成を行なう。バッファタンク内のガス組成は、常時一定となるよう不足したガスを補充するか、あるいは、数時間単位毎に不足したガ

スを補充するようにする。これは、単位時間当りのガスの消費量およびガス組成の変化が小さく、またガス組成の多少の変化はダイヤモンド合成に影響を与えないためである。

上記ダイヤモンド合成に伴ない原料ガス中で消費されるのは一酸化炭素中の炭素原子のみであるが、グラファイトやダイヤモンド状カーボン(DLC: Diamond Like Carbon)等の副生成物が1%程度生成し、さらに循環中に生ずるリークによっても原料ガスが消費されるので、COの他、ArおよびH₂についても補充が必要である。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

第1図に示すダイヤモンド合成装置を用い、アーク電圧50V、アーク電流120Aとし、各ガスの流量をAr 20ℓ/min、H₂ 2ℓ/min、CO 1ℓ/minとして圧力 200Torrで装置の運転を開始した。30分後にバッファタンク内の圧力が1.5kg/cm²・Gを越え

この結果、約1.5gの良質なダイヤモンド膜が得られた。

実施例 3

実施例1においてCOの流量を1.6ℓ/minとした以外は、実施例1に準じて約0.7gのダイヤモンドを得た。得られたダイヤモンドのラマンスペクトルの測定結果を第4図に示す。

実施例 4

実施例1においてアーク電圧80V、アーク電流120A、各ガスの流量をH₂ 20ℓ/min、CO 3ℓ/minとした以外は、実施例1に準じて約0.3gのダイヤモンドを得た。

比較例

炭素源ガスとしてCOの代わりにCH₄を用い、各ガスの流量をCH₄ 1ℓ/min、H₂ 15ℓ/min、Ar 10ℓ/minとした以外は実施例1と同様にして運転を行なった。

この結果、プラズマトーチにおける放電が不安定であり、カソードが溶融し、ダイヤモンドの合成はできなかった。

たのでバルブをAr、H₂、COガス側からバッファタンク側(循環側)に切換え、5時間連続運転を行なった。その間タンク内の圧力は1.2kg/cm²・Gまで低下したが各ガス(CO、Ar、H₂)の補充は行なわなかった。

また、ガス組成の分析を行なったところ、Arのリーク量20ℓ/hr、H₂のリーク量2ℓ/hr、COの消費量1ℓ/hrであることが判った。

上記合成の結果、約0.4gのダイヤモンドが得られた。炭素源ガス(CO)に対するトータル転化率を求めたところ約15%であった。得られたダイヤモンドのラマンスペクトルの測定結果を第4図に示す。

実施例 2

実施例1で求めたArとH₂のリーク量およびCOの消費量と同量のガスをボンベから補給しつつ24時間連続運転を行なった以外は、実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行なった。

なお、Arガスはカソードシースのためカソード周辺に直接供給するようにした。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のダイヤモンドの合成方法によれば、原料ガスとしてCOと、H₂あるいはH₂とArとの混合ガスを用いているので、長時間運転しても電極の損傷を起すことがない。

また、反応後の排出ガスの再利用を図ることができるので、ダイヤモンド合成にかかる費用の大幅な低減を図ることができる。

さらに、廃棄されるガスの量が少なくて済むので環境汚染の問題も生じにくい。

4. 図面の簡単な説明

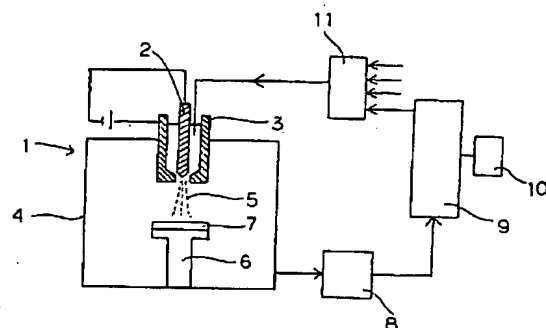
第1図は本発明のダイヤモンドの合成方法を実施するための装置の一例を示す模式図、第2図は同じくカソードの周辺にArガスを流す状態を示す図、第3図は同じく流量コントローラを示す模式図、第4図は本発明によって得られたダイヤモンドのラマンスペクトルを示す図、第5図は従来のDCプラズマを用いたダイヤモンド合成装置の部分断面図である。

1: 直流プラズマ装置 2: カソード

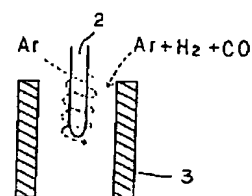
- 3 : アノード 4 : 真空反応容器
6 : 基板ホルダー 7 : 基板
8 : ポンプ 9 : バッファタンク
10 : センサ 11 : 流量コントローラ

出願人 出光石油化学株式会社
代理人 弁理士 渡辺 喜平

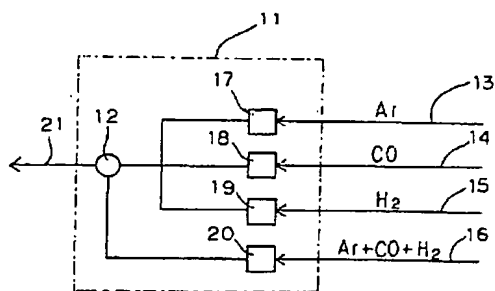
第 1 図



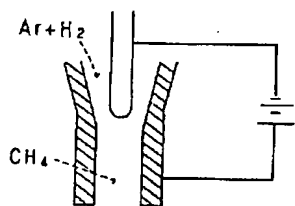
第 2 図



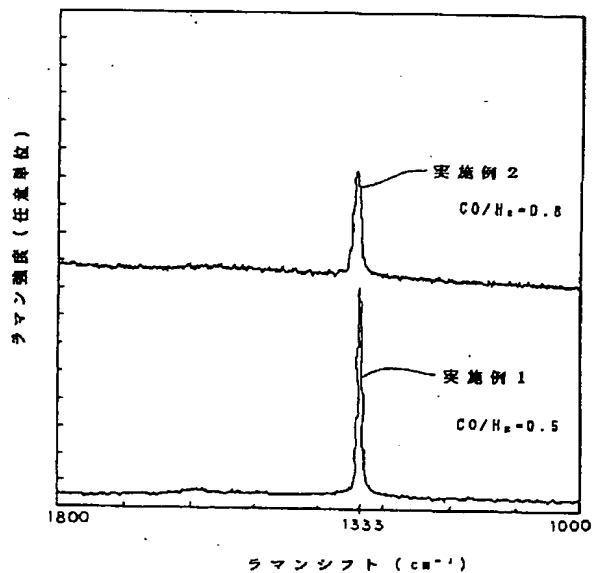
第 3 図



第 5 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.